

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-238153

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-238153 ]

出 願 人

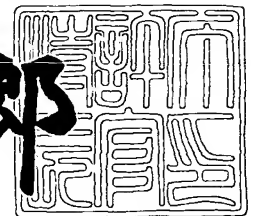
Applicant(s):

ソニー株式会社

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3040164

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290540603

【提出日】 平成14年 8月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 05/36  
B41M 05/26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 坪井 寿憲

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 岸井 典之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 栗原 研一

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090527

【弁理士】

【氏名又は名称】 館野 千恵子

【電話番号】 03-5731-9081

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011084

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	0010570	
【ブルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 可逆性多色記録媒体、及びこれを用いた記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、

上記複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有しているものであることを特徴とする可逆性多色記録媒体。

【請求項 2】 上記支持基板の面方向に、上記複数の記録層が、それぞれ断熱層を介して積層形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項 3】 最表面に保護層が形成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項 4】 上記記録層には、電子供与性を有する呈色性化合物と、電子受容性を有する顕・減色剤とが含有されてなり、

上記電子供与性を有する呈色性化合物と、上記電子受容性を有する顕・減色剤との間の可逆的反応により、上記記録層を発色あるいは消色の二状態を可逆的に変化するようになされていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の可逆性多色記録媒体。

【請求項 5】 支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、上記複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有しているものである可逆性多色記録媒体を用いる記録方法であって、

加熱処理を施して予め上記記録層全体を消色状態にしておき、

所望の画像情報に応じ、上記記録層のうちの選択されたものに対応する波長領域の赤外線を照射して露光を行い、

上記記録層を発熱せしめ、選択的に発色化させることにより、上記画像情報の記録を行うことを特徴とする可逆性多色記録媒体の記録方法。

【請求項 6】 支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、上記複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光－熱変換材料を含有しているものである可逆性多色記録媒体を用いる記録方法であって、

加熱処理を施して予め上記記録層全体を発色状態にしておき、

所望の画像情報に応じ、上記記録層のうちの選択されたものに対応する波長領域の赤外線を照射して露光を行い、

上記記録層を発熱せしめ、選択的に消色化することにより、上記画像情報の記録を行うことを特徴とする可逆性多色記録媒体の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は画像またはデータを記録するための可逆性多色記録媒体、およびこれを用いた記録方法に関わる。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境的な見地から、リライタブル記録技術の必要性が強く認識されている。コンピューターのネットワーク技術、通信技術、OA機器、記録メディア、記憶メディア等の進歩を背景としてオフィスや家庭でのペーパーレス化が進んでいる。

印刷物に替わる表示媒体のひとつである、熱により可逆的に情報の記録や消去が可能な記録媒体、いわゆる可逆性感熱記録媒体は、各種プリペイドカード、ポイントカード、クレジットカード、ICカード等の普及に伴い、残額やその他の記録情報等の可視化、可読化の用途において実用化されており、さらには、複写機およびプリンター用途においても実用化されつつある。

【0003】

上記のような可逆性感熱記録媒体およびこれを用いた記録方法に関しては、例えば特開昭54-119377号公報、特開昭55-154198号公報、特開

昭 6 3 - 3 9 3 7 7 号公報、特開昭 6 3 - 4 1 1 8 6 号公報等に記載されている。これらは、いわゆる低分子分散タイプ、すなわち樹脂母材中に有機低分子物質を分散させた記録媒体であり、熱履歴により光の散乱を変化させ、記録層を白濁あるいは透明状態に変化させるものであるため、画像形成部と画像未形成部のコントラストが不十分であるという欠点を有しているため、記録層の下に反射層を設けることにより、コントラストを向上させた媒体のみが実用化されている。

## 【 0 0 0 4 】

一方、特開平 2 - 1 8 8 2 9 3 号公報、特開平 2 - 1 8 8 2 9 4 号公報、特開平 5 - 1 2 4 3 6 0 号公報、特開平 7 - 1 0 8 7 6 1 号公報、特開平 7 - 1 8 8 2 9 4 号公報には、ロイコ染料タイプ、すなわち樹脂母材中に電子供与性呈色性化合物であるロイコ染料と、顕・減色剤とが分散された記録層を有する記録媒体および、これを用いた記録方法が開示されている。これらにおいて、顕・減色剤としては、ロイコ染料を発色させる酸性基と、発色したロイコ染料を消色させる塩基性基を有する両性化合物、または長鎖アルキルをもつフェノール化合物などが用いられている。この記録媒体および記録方法は、ロイコ染料自体の発色を利用するため、低分子分散タイプに比較してコントラスト、視認性が良好であり、近年広く実用化されつつある。

## 【 0 0 0 5 】

上記各公報により開示されている従来技術においては、母材の材料の色すなわち地肌の色と、熱により変色した色の 2 種類の色のみしか表現することができない。しかし、近年では視認性やファッション性向上のために、多色画像の表示や各種データを色識別して記録したりすることへの要求が非常に高まっている。

これに対し、上記従来方法を応用し、かつ多色画像の表示を行う記録方法が種々提案されている。

## 【 0 0 0 6 】

特開平 5 - 6 2 1 8 9 号公報、特開平 8 - 8 0 6 8 2 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 9 8 2 7 5 号公報においては、多色に塗り分けられた層や粒子を、低分子分散タイプの記録層で可視化あるいは隠蔽することで、多色表示を行う記録媒体、およびこれを用いた記録方法が開示されている。しかしこのような構成の記録媒体

においては、記録層が下層の色を完全に隠蔽することはできず、母材の色が透けてしまい、高いコントラストが得られなかった。

【 0 0 0 7 】

特開平 8 - 5 8 2 4 5 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 5 3 3 8 号公報においては、ロイコ染料を用いた可逆性感熱多色記録媒体に関する開示がなされているが、これらの可逆性感熱多色記録媒体は、面内に色相の異なる繰り返し単位を有するものであるため、各色相が実際に記録される面積比が小さい。その結果、記録した画像は非常に暗い、または薄い画像しか得ることはできない。

【 0 0 0 8 】

特開平 6 - 3 0 5 2 4 7 号公報、特開平 6 - 3 2 8 8 4 4 号公報、特開平 6 - 7 9 9 7 0 号公報、特開平 8 - 1 6 4 6 6 9 号公報、特開平 8 - 3 0 0 8 2 5 号公報、特開平 9 - 5 2 4 4 5 号公報、特開平 1 1 - 1 3 8 9 9 7 号公報、特開 2 0 0 1 - 1 6 2 9 4 1 号公報、および特開 2 0 0 2 - 5 9 6 5 4 号公報においては、発色温度、消色温度、冷却速度などが異なるロイコ染料を用いた記録層を分離、独立した状態で形成された構成の可逆性感熱多色記録媒体に関する開示がなされている。

【 0 0 0 9 】

しかし、これらの可逆性感熱多色記録媒体は、サーマルヘッドなどの記録熱源による温度コントロールが困難なうえ、良好なコントラストが得られず、色のかぶりを避けられないという問題を有している。

さらには、三色以上の多色化をサーマルヘッド等による加熱温度および／または加熱後の冷却速度の違いのみでコントロールするのは非常に困難である。

【 0 0 1 0 】

一方、特開 2 0 0 1 - 1 6 4 5 号公報においては、ロイコ染料を用いた記録層を、分離、独立した状態で形成した構成の可逆性感熱多色記録媒体において、レーザー光による光-熱変換によって、任意の記録層のみを加熱、発色させる記録方法に関する開示がなされている。この方法によれば、光-熱変換層の波長選択性の効果により、任意の記録層のみ発色させることができ、従来の可逆性多色記録媒体で問題であった、色のかぶりの問題が解決できる可能性がある。

【 0 0 1 1 】

しかし、光－熱変換層と記録層が独立して設けられているために、構成する層の数が多く製造プロセスが複雑になる。さらには、レーザー照射により光－熱変換されたエネルギーが記録層に効率良く伝わらず、十分な発色が得られない、その結果、記録に要する時間が長いなどの問題を有している。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように多色感熱記録への要望は大きく、研究が盛んに行われているが、実用的に満足できる記録媒体、あるいは記録方式は未だ見いだされていないのが現状である。

【 0 0 1 3 】

そこで本発明においては、このような従来技術の問題に鑑みて、安定な発消色、コントラストを有し、かつ日常生活においても実用上問題のない画像安定性を持ち、更には高速印字・消去可能な可逆性多色感熱記録媒体、およびこれを用いた記録方法を提供する。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明の可逆性多色記録媒体は、支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成された構成を有し、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線吸収して発熱する光－熱変換材料を含有しているものとする。

【 0 0 1 5 】

本発明の記録方法は、支持基板の面方向に発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線吸収して発熱する光－熱変換材料を含有しているものである可逆性多色記録媒体を用いる記録方法であって、加熱処理を施して予め記録層全体を消色状態にしておき、所望の画像情報に応じ、記録層のうちの選択されたものに対応する波長領域の赤外線を照射して露光を行い、記録層を発熱せしめ、選択的に発色化させることにより、画



像情報の記録を行うものである。

【0016】

また、本発明の記録方法は、支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が分離・積層形成されてなり、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有しているものである可逆性多色記録媒体を用いる記録方法であって、加熱処理を施して予め記録層全体を発色状態にしておき、所望の画像情報に応じ、記録層のうちの選択されたものに対応する波長領域の赤外線を照射して露光を行い、記録層を発熱せしめ、選択的に消色化することにより、画像情報の記録を行うものである。

【0017】

本発明によれば、安定した発消色が行われ、明瞭なコントラストを有し、かつ実用上問題のない画像安定性を持ち、更には高速印字および消去可能な可逆性多色感熱記録媒体とこれを用いた記録方法が得られる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的な実施の形態について、図面を参照して説明するが、本発明の可逆性多色記録媒体は、以下の例に限定されるものではない。

図1に本発明における可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。

この可逆性多色記録媒体10は、支持基板1上に、第1の記録層11、第2の記録層12、および第3の記録層13が、それぞれ断熱層14、15を介して積層されており、最上層に保護層16が形成された構成を有している。

【0019】

支持基板1は、耐熱性に優れ、かつ平面方向の寸法安定性の高い材料であれば従来公知の材料を適宜使用することができる。例えばポリエステル、硬質塩化ビニル等の高分子材料の他、ガラス材料、ステンレス等の金属材料、あるいは紙等の材料から適宜選択できる。ただしオーバーヘッドプロジェクター等の透過用途以外では、支持基板1は最終的に得られる可逆性多色記録媒体10に対して情報の記録を行った際の視認性の向上を図るため、白色、あるいは金属色を有する可

視光に対する反射率の高い材料によって形成することが好ましい。

#### 【0020】

第1～第3の記録層11～13は、安定した繰り返し記録が可能な、消色状態と発色状態とを制御し得る材料を用いて形成する。

第1～第3の記録層11～13は特に、それぞれ異なる波長の赤外線（図1中 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ ）を吸収して発熱する光－熱変換材料が含有されているものとし、この第1～第3の記録層11～13は、例えばロイコ染料と、顕・減色剤と、上記光－熱変換材料とを樹脂母材中に分散させたものを塗布することによって形成される。

これらの第1～第3の記録層11～13は、所望の色に応じ、それぞれ所定のロイコ染料を用いて形成するものとし、例えば第1～第3の記録層11～13のそれぞれが三原色を発色するようにすれば、この可逆性多色記録媒体10全体としてフルカラー画像の形成が可能になる。

#### 【0021】

ロイコ染料としては、既存の感熱紙用染料等を適用することができる。

顕・減色剤としては、従来これらに用いられている長鎖アルキル基を有する有機酸（特開平5-124360号公報、特開平7-108761号公報、特開平7-188294号公報、特開2001-105733号公報、特開2001-113829号公報等に記載）等を適用することができる。

#### 【0022】

第1～第3の記録層11～13は、それぞれ異なる波長域に吸収をもつ赤外線吸収色素を含有しているものとし、図1の可逆性多色記録媒体10においては、第1の記録層11が波長 $\lambda_1$ の赤外線を、第2の記録層12が波長 $\lambda_2$ の赤外線を、第3の記録層13が波長 $\lambda_3$ の赤外線をそれぞれ吸収して発熱する光－熱変換材料を含有しているものとする。

#### 【0023】

また、第1～第3の記録層11～13内に含有される光－熱変換材料としては、可視波長域にほとんど吸収がない赤外線吸収色素として一般的に用いられる、フタロシアニン系染料やシアニン系染料、金属錯体染料、ジインモニウム系染料

等を適用できる。さらに任意の光-熱変換材料のみを発熱させるために、光-熱変換材料の吸収帯が狭く、互いに重なり合わない材料の組み合わせを選択することが好ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

第 1 ～ 第 3 の記録層 1 1 ～ 1 3 形成用の樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらの樹脂に必要な応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を併用してもよい。

#### 【 0 0 2 5 】

第 1 ～ 第 3 の記録層 1 1 ～ 1 3 は、上記ロイコ染料、顕・減色剤、光-熱変換材料と各種添加剤を、溶媒を用いて上記樹脂中に溶解あるいは分散させて作製した塗料を、各形成面に塗布することによって形成することができる。

第 1 ～ 第 3 の記録層 1 1 ～ 1 3 は、膜厚 1 ～ 2 0  $\mu\text{m}$  程度に形成することが望ましく、さらには 3 ～ 1 5  $\mu\text{m}$  程度が好ましい。これらの膜厚が薄すぎると十分な発色濃度が得られず、逆に厚過ぎると記録層の熱容量が大きくなることによって発色性や消色性が劣化するためである。

#### 【 0 0 2 6 】

第 1 の記録層 1 1 と第 2 の記録層 1 2 との間、第 2 の記録層 1 2 と第 3 の記録層 1 3 との間には、それぞれ透光性の断熱層 1 4、1 5 を形成することが望ましい。これによって隣接する記録層の熱が伝導してしまうことが回避され、いわゆる色かぶりの発生を回避できる。

#### 【 0 0 2 7 】

断熱層 1 4、1 5 は、従来公知の透光性のポリマーを用いて形成することができる。例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、

ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらのポリマーには必要に応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を併用してもよい。

#### 【0028】

また、断熱層14、15としては透光性の無機膜を適用することもできる。例えば、多孔質のシリカ、アルミナ、チタニア、カーボンまたはこれらの複合体などを用いると熱伝導率が低くなり好ましい。これらは、液層から膜形成できるゾルゲル法によって形成することができる。

#### 【0029】

断熱層14、15は、膜厚3～100 $\mu$ m程度に形成することが望ましく、さらには5～50 $\mu$ m程度が好ましい。これらの膜厚が薄すぎると十分な断熱効果が得られず、膜厚が厚すぎると、後述する記録媒体全体を均一加熱する際に熱伝導性が劣化したり、透光性が低下したりするためである。

#### 【0030】

保護層16は、従来公知の紫外線硬化性樹脂や熱硬化性樹脂を用いて形成することができ、膜厚は0.1～20 $\mu$ m、さらには0.5～5 $\mu$ m程度とすることが望ましい。保護層16の膜厚が薄すぎると十分な保護効果が得られず、厚すぎると伝熱しにくくなるという不都合が生じるためである。

#### 【0031】

次に、図1に示した可逆性多色記録媒体10を用いて、多色記録を行う原理について説明する。

まず、多色記録の第1の原理を説明する。

図1に示した可逆性多色記録媒体10を、各記録層が消色する程度の温度、例えば120℃程度の温度で全面加熱し、第1～第3の記録層11～13を予め消色状態にしておく。すなわちこの状態においては、支持基板1の色が露出している状態となっているものとする。

## 【 0 0 3 2 】

次に可逆性多色記録媒体 1 0 の任意の部分に、波長および出力を任意に選択した赤外線を半導体レーザー等により照射する。

例えば第 1 の記録層 1 1 を発色させる場合には、波長  $\lambda_1$  の赤外線を第 1 の記録層 1 1 が発色温度に達する程度のエネルギーで照射し、光-熱変換材料を発熱させて、電子供与性呈色化合物と電子供与性顕・減色剤との間の発色反応を起こさせ、照射部分を発色させる。

同様に、第 2 の記録層 1 2 および第 3 の記録層 1 3 についても、それぞれ波長  $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$  の赤外線を発色温度に達する程度のエネルギーを照射してそれぞれの光-熱変換材料を発熱させて照射部分を発色させることができる。このようにすることによって、可逆性多色記録媒体 1 0 の任意の部分を発色させることができ、フルカラー画像形成や種々の情報の記録が可能となる。

## 【 0 0 3 3 】

また、上記のようにして発色させた記録層において、さらに任意の波長の赤外線を、第 1 ～第 3 の記録層 1 1 ～1 3 が消色温度に達する程度のエネルギーで照射し、それぞれの光-熱変換材料を発熱させて、電子供与性呈色化合物と電子供与性顕・減色剤との間の消色反応を起こさせることによって、消色化させることができる。

## 【 0 0 3 4 】

更に、上述のようにして一部を着色化させた可逆性多色記録媒体 1 0 の全体を、全ての記録層が消色する程度の温度、例えば 1 2 0℃で一様に加熱することによって、記録情報や画像を消去することができ、上述した操作を繰り返すことによって繰り返し記録を行うことが可能である。

## 【 0 0 3 5 】

次に、多色記録の第 2 の原理を説明する。

図 1 に示した可逆性多色記録媒体 1 0 を、各記録層が発色する程度の温度、例えば 2 0 0℃程度の高温で全面加熱、次いで冷却し、第 1 ～第 3 の記録層 1 1 ～1 3 を全て予め発色状態にしておく。

## 【 0 0 3 6 】

次に可逆性多色記録媒体 1 0 の任意の部分に、波長および出力を任意に選択した赤外線を半導体レーザー等により照射する。

例えば第 1 の記録層 1 1 を消色させる場合には、波長  $\lambda_1$  の赤外線を第 1 の記録層 1 1 が消色する程度のエネルギーで照射し、光-熱変換材料を発熱させて記録層 1 1 を消色状態とする。同様に、第 2 の記録層 1 2 および第 3 の記録層 1 3 についても、それぞれ波長  $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$  の赤外線を、消色温度に達する程度のエネルギーで照射してそれぞれの光-熱変換材料を発熱させて照射部分を消色させることができる。このようにすることによって、可逆性多色記録媒体 1 0 の任意の部分を消色させることができ、フルカラー画像形成や種々の情報の記録が可能となる。

#### 【 0 0 3 7 】

また、上記のようにして発色させた記録層において、さらに任意の波長の赤外線を、第 1 ～第 3 の記録層 1 1 ～1 3 が発色温度に達する程度のエネルギーで照射し、それぞれの光-熱変換材料を発熱させて、電子供与性呈色化合物と電子供与性顕・減色剤との間の発色反応を起こさせることによって、発色化させることができる。

#### 【 0 0 3 8 】

更に、上述のようにして一部を消色化させた可逆性多色記録媒体 1 0 の全体を、全ての記録層が着色する程度の温度、例えば 2 0 0 °C で一様に加熱、次いで冷却することによって、記録情報や画像を消去することができ、上記操作を繰り返し行うことによって、繰り返し記録が可能である。

#### 【 0 0 3 9 】

本発明の可逆性多色記録媒体 1 0 に対して、上述した記録方法のうち、いずれの方法を適用するかは、記録層の特性、記録光源の性能に応じて適宜選択する。

例えば、記録層を高温で発色してそれ以下の温度で消色する、いわゆるポジ型の層として形成してもよく、高温で消色し、それ以下の温度で発色する、いわゆるネガ型の層として形成してもよい（例えば特開平 8 - 1 9 7 8 5 3 号公報）。

#### 【 0 0 4 0 】

#### 【実施例】

次に、本発明の可逆性多色記録媒体の具体的な実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明の可逆性多色記録媒体は以下に示す例に限定されるものではない。

【 0 0 4 1 】

〔実施例 1〕

この例においては、図 2 に示すように、支持基板 1 上に第 1 の記録層 1 1、断熱層 1 4、第 2 の記録層 1 2 および保護層 1 6 が順次積層された、いわゆる 2 層の可逆性記録層を有する記録媒体 3 0 を作製するものとする。

支持基板 1 として、厚さ 1 m m の白色のポリエチレンテレフタレート基板を用意した。次に第 1 の記録層 1 1 として、上記支持基板 1 上に下記組成物をワイヤーバーで塗布し、1 1 0 ℃にて 5 分間加熱乾燥処理を施し、黒色に発色させることのできる記録層を膜厚 6 μ m に形成した。

このとき、波長 8 3 0 n m における吸光度は 1 . 0 であった。

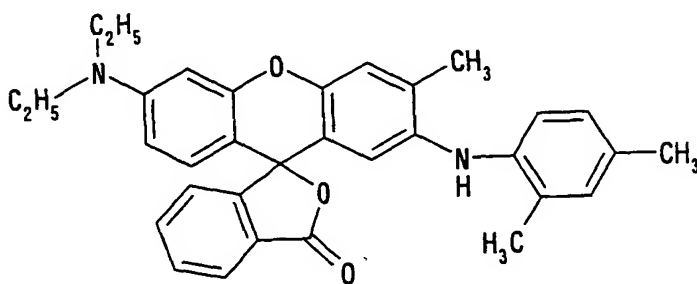
【 0 0 4 2 】

(組成物)

ロイコ染料 (山本化成製 : B l a c k - 1 5 ) : 1 重量部

【 0 0 4 3 】

【化 1】

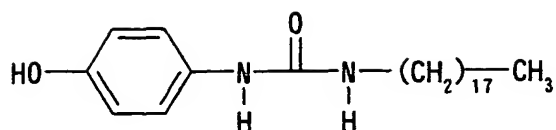


【 0 0 4 4 】

顕・減色剤 (下記物質) : 4 重量部

【 0 0 4 5 】

【化 2】



【 0 0 4 6 】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、平均分子量(M. W.) 115000)

シアニン系赤外吸収色素：0.08重量部

(山本化成製、YKR-2900、記録層中での吸収波長ピーク830nm)

テトラヒドロフラン(THF)：140重量部

【 0 0 4 7 】

上述のようにして形成した第1の記録層11上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20μmの断熱層14を形成した。

上記断熱層14上に、第2の記録層12として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、マゼンダに発色させることのできる層を膜厚6μmに形成した。なお、波長785nmにおける吸光度は1.0であった。

【 0 0 4 8 】

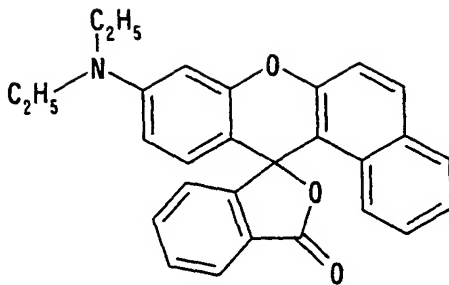
(組成物)

ロイコ染料(保土ヶ谷化学社製：Red DCF)：2重量部

【 0 0 4 9 】



【化3】

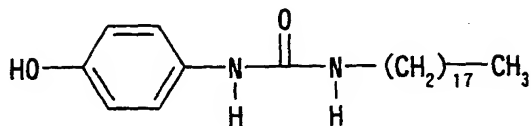


【0050】

顕・減色剤（下記物質）：4重量部

【0051】

【化4】



【0052】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10重量部

（塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M. W. 115000）

シアニン系赤外吸収色素：0.08重量部

（日本化薬製、CY-10、記録層中での吸収波長ピーク790nm）

テトラヒドロフラン（THF）：140重量部

【0053】

上記第2の記録層12上に、紫外線硬化性樹脂を用いて膜厚約2 $\mu$ mの保護層16を形成し、目的とする可逆性多色記録媒体30を作製した。

上述のようにして作製した可逆性多色記録媒体を、120℃に加熱したセラミックスバーを用いて一様に加熱し、第1および第2の記録層11、12を消色状態にしたものをサンプルとした。

【0054】

〔実施例 2〕

上述した実施例 1 において作製した可逆性多色記録媒体を、180℃に加熱したセラミックスバーを用いて加熱、続いて冷却し、第 1 の記録層 1 1 および第 2 の記録層 1 2 を、いずれも予め発色化させたものをサンプルとした。

【0055】

〔実施例 3〕

この例においては、図 1 に示すように支持基板 1 上に第 1 の記録層 1 1、断熱層 1 4、第 2 の記録層 1 2、断熱層 1 5、第 3 の記録層 1 3、および保護層 1 6 が順次積層された、いわゆる 3 層の可逆性記録層を有する記録媒体を作製した。

支持基板 1 として厚さ 1 mm の白色のポリエチレンテレフタレート基板を用意した。第 1 の記録層 1 1 としては、上記支持基板 1 上に下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて 5 分間加熱乾燥処理を施し、緑色に発色させることのできる層を膜厚 6 μm に形成した。このとき、波長 915 nm における吸光度は 1.0 であった。

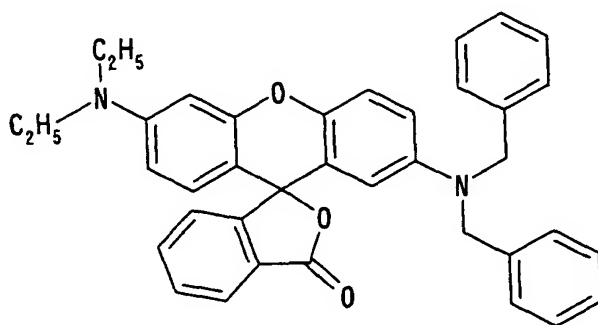
【0056】

(組成物)

ロイコ染料 (保土ヶ谷化学社製: Green DCF) : 1 重量部

【0057】

【化 5】

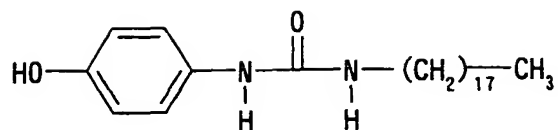


【0058】

顕・減色剤 (下記物質) : 4 重量部

【0059】

【化 6】



【 0 0 6 0 】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、平均分子量(M. W.) 115000)

シアニン系赤外吸収色素：0.10重量部

(山本化成製、YKR-2081、記録層中での吸収波長ピーク910nm)

テトラヒドロフラン(THF)：140重量部

【 0 0 6 1 】

上述のようにして形成した第1の記録層11上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20μmの断熱層14を形成した。

【 0 0 6 2 】

上記断熱層14上に、第2の記録層12として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、シアニンに発色させることのできる層を膜厚6μmに形成した。このとき、波長830nmにおける吸光度は1.0であった。

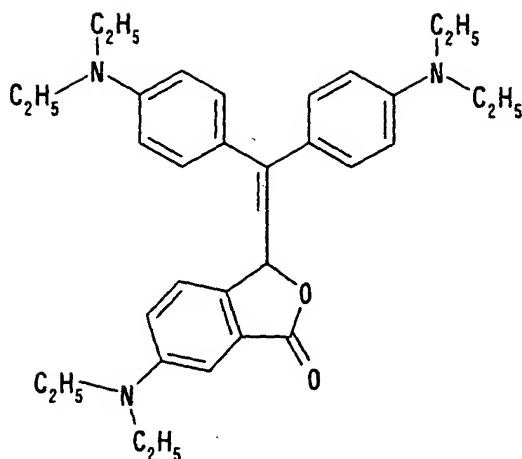
【 0 0 6 3 】

(組成物)

ロイコ染料(山田化学工業製：H-3035)：1重量部

【 0 0 6 4 】

【化 7】

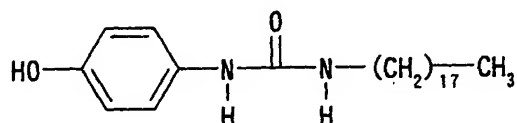


【0065】

顔・減色剤（下記物質）：4重量部

【0066】

【化 8】



【0067】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10重量部

（塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M. W. 115000）

シアニン系赤外吸収色素：0.08重量部

（山本化成製、YKR-2900、記録層中での吸収波長ピーク830nm）

テトラヒドロフラン（THF）：140重量部

【0068】

上述のようにして形成した第2の記録層12上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20μmの断熱層15を形成した。

【0069】

上記断熱層15上に、第3の記録層13として下記組成物をワイヤーバーで塗

布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、マゼンダに発色させることのできる層を膜厚6μmに形成した。このとき、波長785nmにおける吸光度は1.0であった。

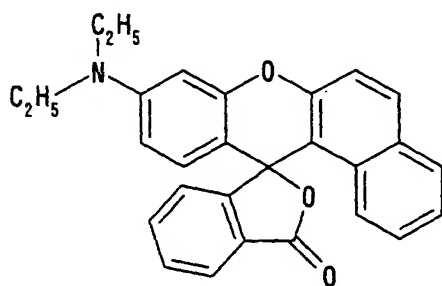
【0070】

(組成物)

ロイコ染料(保土ヶ谷化学社製: Red DCF): 2重量部

【0071】

【化9】

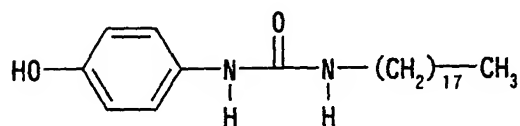


【0072】

顕・減色剤(下記物質): 4重量部

【0073】

【化10】



【0074】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体: 10重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M. W. 115000)

シアニン系赤外吸収色素: 0.08重量部

(日本化薬製、CY-10、記録層中での吸収波長ピーク790nm)

テトラヒドロフラン(THF): 140重量部

【0075】

上記第 3 の記録層 1 3 上に、紫外線硬化性樹脂を用いて膜厚約 2  $\mu$  m の保護層 1 6 を形成し、目的とする可逆性多色記録媒体を作製した。

上述のようにして作製した可逆性多色記録媒体を、1 2 0℃に加熱したセラミックスバーを用いて一様に加熱し、第 1、第 2 および第 3 の記録層 1 1、1 2、1 3 を消色状態にしたものをサンプルとした。

【0 0 7 6】

〔実施例 4〕

上述した実施例 3 において作製した可逆性多色記録媒体を、1 8 0℃に加熱したセラミックスバーを用いて加熱、続いて冷却し、第 1 の記録層 1 1、第 2 の記録層 1 2、および第 3 の記録層 1 3 を、いずれも予め発色化させたものをサンプルとした。

【0 0 7 7】

〔比較例 1〕

この例においては、特開 2 0 0 1 - 1 6 4 5 号公報に開示されているように、記録層と光-熱変換層を積層させた構成の記録媒体を作製するものとする。図 3 に本比較例における可逆性多色記録媒体 2 0 の概略断面図を示す。

【0 0 7 8】

支持基板 2 として、厚さ 1 m m の白色のポリエチレンテレフタレート基板を用意した。次に第 1 の記録層 2 1 として、支持基板 2 上に下記組成物をワイヤーバーで塗布し、1 1 0℃にて 5 分間加熱乾燥処理を施し、緑色に発色させることのできる層を膜厚 6  $\mu$  m に形成した。

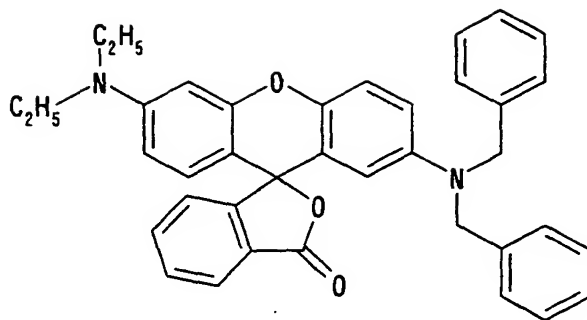
【0 0 7 9】

(組成物)

ロイコ染料 (保土ヶ谷化学社製: G r e e n D C F) : 1 重量部

【0 0 8 0】

【化 1 1】

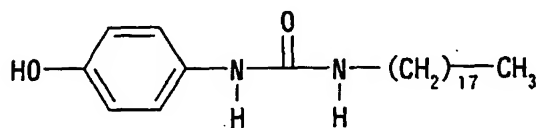


【0081】

顕・減色剤（下記物質）：4 重量部

【0082】

【化 1 2】



【0083】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10 重量部

（塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、平均分子量（M. W.）115000）

テトラヒドロフラン（THF）：140 重量部

【0084】

上述のようにして形成した第1の記録層21上に、シアニン系赤外吸収色素（山本化成製、YKR-2081）の0.5wt%アセトン溶液をスピコートすることにより、波長915nmにおける吸光度が1.0である第1の光-熱変換層27を形成した。

さらに、第1の光-熱変換層27の上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20μmの断熱層24を形成した。

断熱層24上に、第2の記録層22として下記組成物をワイヤーバーで塗布し

、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、シアンに発色させることのできる層を膜厚6 μmに形成した。

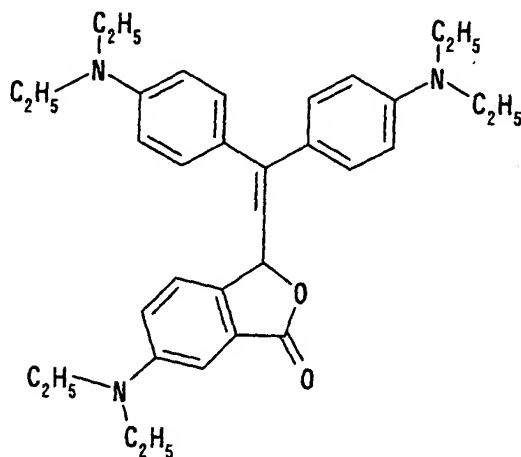
【0085】

(組成物)

ロイコ染料(山田化学工業製:H-3035):1重量部

【0086】

【化13】

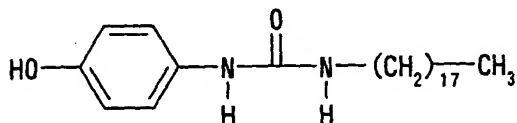


【0087】

顕・減色剤(下記物質):4重量部

【0088】

【化14】



【0089】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体:10重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M. W. 115000)

テトラヒドロフラン(THF):140重量部

【0090】



上述のようにして形成した第2の記録層22上に、シアニン系赤外吸収色素（山本化成製、YKR-2900、）の0.3wt%アセトン溶液をスピコートすることにより、波長830nmにおける吸光度が1.0である第2の光-熱変換層28を形成した。

さらに、第2の光-熱変換層28の上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20μmの断熱層25を形成した。

上記断熱層25上に、第3の記録層23として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、マゼンダに発色させることのできる層を膜厚6μmに形成した。

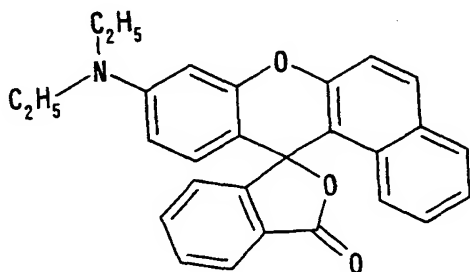
【0091】

（組成物）

ロイコ染料（保土ヶ谷化学社製：Red DCF）：2重量部

【0092】

【化15】

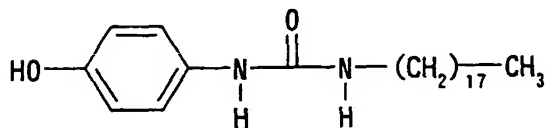


【0093】

顕・減色剤（下記物質）：4重量部

【0094】

【化16】



【0095】

塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M. W. 115000)

テトラヒドロフラン (THF)：140重量部

【0096】

上述のようにして形成した第2の記録層22上に、シアニン系赤外吸収色素(日本化薬製、CY-10)の0.3wt%アセトン溶液をスピンコートすることにより、波長785nmにおける吸光度が1.0である第3の光-熱変換層29を形成した。

さらに、第3の光-熱変換層29の上に、紫外線硬化性樹脂を用いて膜厚約2 $\mu$ mの保護層26を形成し、目的とする可逆性多色記録媒体20を作製した。

【0097】

上述のようにして作製した可逆性多色記録媒体20を、120℃に加熱したセラミックスバーを用いて一様に加熱し、第1、第2および第3の記録層21、22、23を消色状態にしたものをサンプルとした。

【0098】

以下に、可逆性多色記録媒体の評価方法、および評価結果について記す。

(記録線幅測定)

サンプルとした可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長を785nm、830nm、915nmの3種類とし、出力70mW、スポット径80 $\mu$ mの半導体レーザーを、300mm/sec、および500mm/secの速度でスキャンさせながら照射し、その記録線幅を測定した。

【0099】

(反射濃度測定)

サンプルとした可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長785nm、830nm、915nm、出力70mW、スポット径80 $\mu$ mの半導体レーザーを、スキャン速度300mm/sの条件下、60 $\mu$ m間隔で線を並べて記録し、結果としてベタ画像の記録を行った。記録したサンプルについて、積分球を装着した自記分光光度計で反射率を測定し、ピーク波長での反射濃度(反射率)を求めた。

【0100】

## (消去特性評価)

サンプルとした可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長 785 nm、830 nm、915 nm、出力 70 mW、スポット径 80  $\mu$ m の半導体レーザーを、スキャン速度 300 mm/s の条件下、60  $\mu$ m 間隔で線を並べて記録し、ベタ画像の記録を行った。その後サンプルに、波長がそれぞれ 785 nm、830 nm、915 nm で、出力 70 mW、スポット径 200  $\mu$ m の半導体レーザーを、200 mm/sec の速度でスキャンさせながら照射し、記録部を消去した。消去後のサンプルについて、積分球を装着した自記分光光度計で反射率を測定し、ピーク波長での反射濃度（反射率）の地肌濃度との差を求めた。

## 【0101】

## (繰り返し特性評価)

サンプルの可逆性多色記録媒体の任意の位置に、波長がそれぞれ 785 nm、830 nm、915 nm で、出力 70 mW、スポット径 80  $\mu$ m の半導体レーザーを、スキャン速度 300 mm/s の条件で線を記録し、120℃のセラミックバーで消去する試験を各媒体の同じ位置に対して100回繰り返し行った。記録を行った位置を顕微鏡で観察し、サンプルの劣化を評価した。

## 【0102】

## 〔評価結果1〕

上記実施例1、実施例3、および比較例1の記録媒体について、出力 70 mW、波長が 915 nm、830 nm、785 nm のレーザー光で書き込みを行い、そのとき記録された線幅の測定結果について、スキャン速度を 300 mm/s とした場合を下記表1に示し、500 mm/s とした場合を下記表2に示す。

## 【0103】

【表 1】

媒体	レーザー波長 (nm)	スポット径 ( $\mu\text{m}$ )	スキャン速度 (mm/s)	記録される層	記録された 線幅 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 1	830	80	300	第 1 の記録層	49
実施例 1	785	80	300	第 2 の記録層	52
実施例 3	915	80	300	第 1 の記録層	48
実施例 3	830	80	300	第 2 の記録層	49
実施例 3	785	80	300	第 3 の記録層	52
比較例 1	915	80	300	第 1 の記録層	42
比較例 1	830	80	300	第 2 の記録層	43
比較例 1	785	80	300	第 3 の記録層	47
実施例 1	830	150	300	第 1 の記録層	61
実施例 1	785	150	300	第 2 の記録層	63
実施例 3	915	150	300	第 1 の記録層	59
実施例 3	830	150	300	第 2 の記録層	59
実施例 3	785	150	300	第 3 の記録層	62
比較例 1	915	150	300	第 1 の記録層	47
比較例 1	830	150	300	第 2 の記録層	48
比較例 1	785	150	300	第 3 の記録層	52

【0104】

【表 2】

媒体	レーザー波長 (nm)	スポット径 ( $\mu\text{m}$ )	スキャン速度 (mm/s)	記録される層	記録された 線幅 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 1	830	80	500	第 1 の記録層	38
実施例 1	785	80	500	第 2 の記録層	42
実施例 3	915	80	500	第 1 の記録層	38
実施例 3	830	80	500	第 2 の記録層	39
実施例 3	785	80	500	第 3 の記録層	43
比較例 1	915	80	500	第 1 の記録層	記録されず
比較例 1	830	80	500	第 2 の記録層	記録されず
比較例 1	785	80	500	第 3 の記録層	18
実施例 1	830	150	500	第 1 の記録層	34
実施例 1	785	150	500	第 2 の記録層	37
実施例 3	915	150	500	第 1 の記録層	33
実施例 3	830	150	500	第 2 の記録層	34
実施例 3	785	150	500	第 3 の記録層	38
比較例 1	915	150	500	第 1 の記録層	記録されず
比較例 1	830	150	500	第 2 の記録層	記録されず
比較例 1	785	150	500	第 3 の記録層	記録されず

【0105】

上記表 1 および表 2 の結果から、実施例 1 および実施例 3 の媒体における記録

線幅は、比較例 1 の媒体において記録された記録線幅より広く、照射光を効率よく熱に変換し、記録層を発色させていることが分かった。

【0106】

〔評価結果 2〕

上記実施例 3 および比較例 1 の記録媒体について、出力 70 mW、スポット径 80  $\mu$ m の条件下、波長 915 nm、830 nm、785 nm のそれぞれのレーザー光を用いてベタ画像の記録を行い、得られた反射率特性におけるピーク波長での反射濃度について評価した。この評価結果を下記表 3 に示す。

【0107】

【表 3】

媒体	レーザー波長 (nm)	記録される層	反射濃度	ピーク波長 (nm)
実施例 3	915	第 1 の記録層	0.85	600
	830	第 2 の記録層	1.36	660
	785	第 3 の記録層	0.95	530
比較例 1	915	第 1 の記録層	0.69	600
	830	第 2 の記録層	0.99	660
	785	第 3 の記録層	0.80	530

【0108】

上記実施例 3 の媒体において記録されたベタ画像は、上記比較例 1 の媒体において記録されたベタ画像より反射濃度が高く、照射光を効率よく熱に変換し、記録層を発色させていることが分かった。すなわち、本発明の記録媒体においては光-熱変換材料を記録層内に均一に分散させた構成を採ったことにより、記録感度および反射濃度の向上を図ることができた。

【0109】

〔評価結果 3〕

上記実施例 3 および比較例 1 の記録媒体について、波長 915 nm、830 nm、785 nm のそれぞれのレーザー光を用いてベタ画像の記録を行った後に、波長が 785 nm、830 nm、915 nm で、出力 70 mW、スポット径 200  $\mu$ m のレーザー光を、200 mm/sec の速度でスキャンさせながら照射し、記録部を消去した後の反射濃度と地肌濃度との差を測定した。測定結果を下記

表 4 に示す。

【 0 1 1 0 】

【表 4】

媒体	レーザー波長 (nm)	消去される層	反射濃度と 地肌濃度の差	ピーク波長 (nm)
実施例 3	915	第 1 の記録層	0.02	600
	830	第 2 の記録層	0.02	660
	785	第 3 の記録層	0.01	530
比較例 1	915	第 1 の記録層	0.05	600
	830	第 2 の記録層	0.06	660
	785	第 3 の記録層	0.03	530

【 0 1 1 1 】

実施例 3 の記録媒体における消去後の反射濃度は、各波長とも 0.02 以下で、ほぼ無色状態であるのに対し、比較例 1 の媒体における消去後の反射濃度は、実施例 3 より高く、消去が不十分であることがわかった。これは実施例 3 の記録媒体においては、光-熱変換材料が記録層内に均一分散している構成を有しているため、記録層内に均一に熱が伝わり、効率よく記録部を消去できるのに対し、比較例 1 の媒体においては、光-熱変換層と記録層とが別個独立して設けられているため、記録層内に熱勾配が生じ、一部消え残りが生じたり、あるいは局所的に発色温度に達して十分な消去が行えなかったりし、結果的に反射濃度が高くなるためである。

【 0 1 1 2 】

また、光-熱変換材料が記録層内に均一分散している構成とした本発明の可逆性多色記録媒体においては、十分な消去特性が得られることから、実施例 2 および実施例 4 の様に作製した可逆性多色記録媒体を 180℃ に加熱したセラミックスバーを用いて加熱、続いて冷却し、予め発色化させた状態とし、その後、波長が 915 nm、830 nm、785 nm のそれぞれのレーザー光を照射し、記録部を消去することで、多色記録の記録画像を得ることが可能である。得られた画像は、上記実施例 1 および実施例 3 のように予め消色化させた状態から記録した多色記録画像と同等の発色性、コントラスト、精細さを示した。

【 0 1 1 3 】

## 〔評価結果 4〕

上記実施例 3 および比較例 1 の記録媒体について、波長が 9 1 5 n m、8 3 0 n m、7 8 5 n m のそれぞれのレーザー光を用いて線を記録し、1 2 0℃のセラミックバーで消去する試験を各媒体の同じ位置に対して 1 0 0 回繰り返し行った。記録を行った位置を顕微鏡で観察した結果を下記表 5 に示す。

【0 1 1 4】

【表 5】

媒体	レーザー波長 (n m)	記録される層	顕微鏡観察結果
実施例 3	9 1 5	第 1 の記録層	変化なし
	8 3 0	第 2 の記録層	変化なし
	7 8 5	第 3 の記録層	変化なし
比較例 1	9 1 5	第 1 の記録層	記録層の劣化が見られた
	8 3 0	第 2 の記録層	記録層の劣化が見られた
	7 8 5	第 3 の記録層	記録層の劣化が見られた

【0 1 1 5】

実施例 3 の媒体は、記録と消去を 1 0 0 回繰り返し行った後にも、記録層の劣化は見られなかった。

しかし比較例 1 の媒体は、記録と消去を 1 0 0 回繰り返し行った後に、記録層の記録線中心部分の劣化が見られた。これは比較例 1 の媒体においては、膜厚が薄い光－熱変換層がレーザーの強い光を熱に変換し、局所的に高温になりすぎるため、記録層を局所的に劣化させたためである。本発明方法に従った実施例 3 では、光－熱変換材を記録層内に均一に分散させた構成としたことにより、局所的な高温の発生を防ぎ、記録層の耐久性が向上したと考えられる。

【0 1 1 6】

以上のように、異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光－熱変換材料を、発色色調の異なる可逆性感熱発色性組成物内に均一分散させ、各層を複数積層させた本発明の可逆性多色記録媒体においては、安定な発消色、コントラストを有し、かつ日常生活においても実用上問題のない画像安定性を持ち、更には高速印字・消去可能なものとすることができた。

また、本発明の可逆性多色記録媒体においては、光－熱変換材料層と記録層と

を別個に設けることなく、一の層でこれらの機能を満たすものとしたことにより、製造プロセスが簡略化し、コスト面でも有利となった。

【0117】

【発明の効果】

本発明によれば、波長選択した赤外線を照射することにより、任意の記録層を選択的に発熱せしめ、可逆的な発色状態と消色状態との変換を行うことができ、これによって繰り返して情報の記録、および消去を行うことができる可逆性多色記録媒体が提供された。

【0118】

また、本発明の可逆性多色記録媒体によれば、光-熱変換材料層と記録層とを別個に設けた可逆性多色記録媒体と比較して、製造プロセスを簡略化することができた。

【0119】

また、本発明方法によれば、記録層中で光-熱変換が効率よく行うことができ、記録感度が向上した。また、局所的な高温の発生が回避でき、繰り返し耐久性が向上した。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の可逆性多色記録媒体の一例の概略断面図を示す。

【図2】

実施例1で作製した可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。

【図3】

比較例1で作製された可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。

【符号の説明】

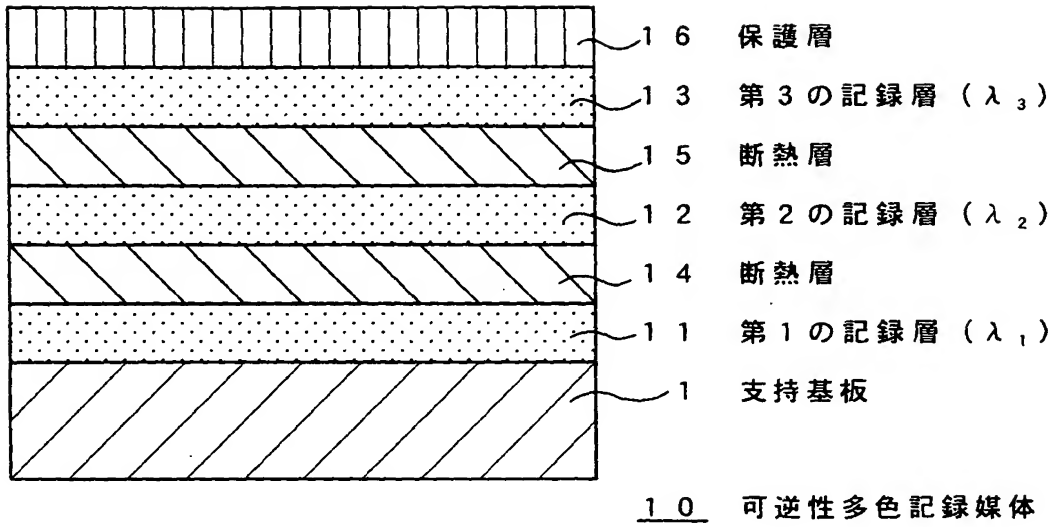
1 …… 支持基板、2 …… 支持基板、10 …… 可逆性多色記録媒体、11 …… 第1の記録層、12 …… 第2の記録層、13 …… 第3の記録層、14, 15 …… 断熱層、16 …… 保護層、20 …… 可逆性多色記録媒体、21 …… 第1の記録層、22 …… 第2の記録層、23 …… 第3の記録層、24, 25 …… 断熱層、26 …… 保護層、27 …… 第1の光-熱変換層、28 …… 第2の光-熱変換層、29 ……



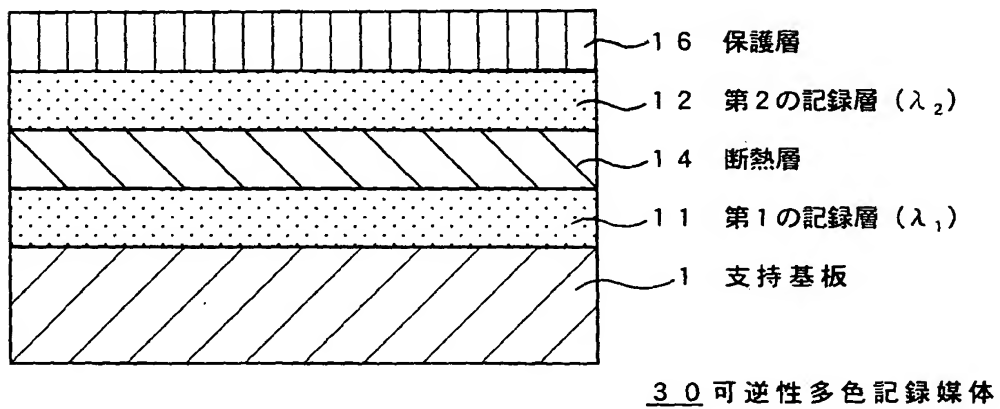
第 3 の 光 - 熱 変 換 層

【書類名】 図面

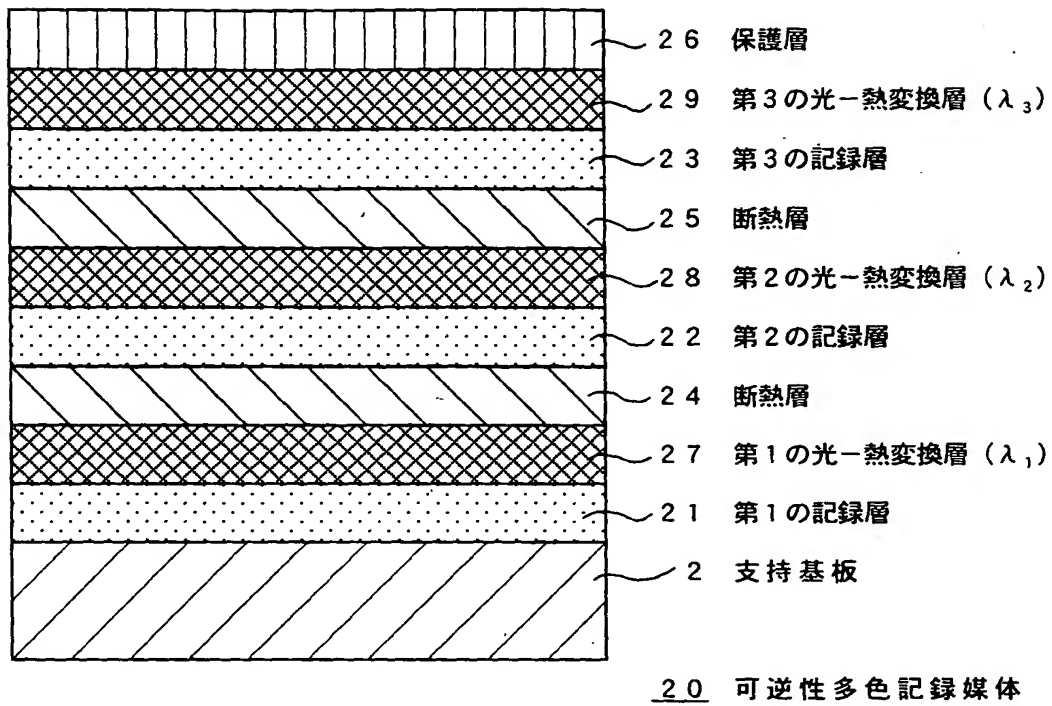
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安定な発消色、コントラストを有し、画像安定性に優れ、高速印字・消去可能な可逆性多色感熱記録媒体とこれを用いた記録方法を提供する。

【解決手段】 支持基板 1 の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物をそれぞれ含有する記録層 1 1 ～ 1 3 が、分離・積層形成されてなり、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有しているものとした可逆性多色記録媒体 1 0 を提供する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名	ソニー株式会社